

=> [s del19916403/pn
L4 1 DE19916403/PN]

=> [d ab

L4 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
AB DE 19916403 C UPAB: 20001027

NOVELTY - Thin insoluble ceramic, oxide, other chalcogenide or metallic coating production, by contacting a dried precursor layer (PL) with a humid reactant gas (RG) and heat treating, is new.

DETAILED DESCRIPTION - Thin difficultly soluble coatings are produced on substrates (S) by the following ceramic or oxide layer (CL/OL) production steps carried out cyclically in dependence on the desired layer thickness: (a) application of one or more layer-forming precursors (P) onto the substrate surface; (b) drying of the precursor layer (PL) in an inert gas stream (GS) or by evaporation; (c) contacting of the dried layer (PLD) with a humid reactant gas (RG) for conversion into a corresponding hydroxide or complex layer (HL); (d) thermal treatment of the layer (HL) to form the respective final layer (CL/OL); and, if unreacted starting components or undesired by-products occur, (e) rinsing and drying.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following: (i) a similar process for metallic coating production in which step (c) uses a humid reducing reactant gas and step (d) removes unreacted starting components or undesired by-products; and (ii) a similar process for other chalcogenide coating production in which step (d) is followed by (d') contacting of the layer with an additional reactant gas containing chalcogen-hydrogen compounds to form the final chalcogenide layer.

USE - For production of thin difficultly soluble coatings, especially ceramic or oxide layers or possibly metallic or other chalcogenide layers, on substrates of any morphology, e.g. for producing solar cell components, doped layers, multilayers, surface protection layers or conductive, reflective, absorbent, catalytic or chemisorbent layers.

ADVANTAGE - The process extends the ILGAR (ionic layer gas reaction) process, described in DE19831214.8, to further surface layers of other material compositions and allows simple, ecological and economical production of higher quality coatings with higher yields using a wider range of precursors.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows equipment for ceramic coating production by a process according to the invention.

Precursor application step I

Drying step II

Reactant gas contact step III

Heat treatment step IV

Wash bottle B

Cover C

Gas stream GS

Furnace H

Hydroxide layer HL

Solution bath LB

Oxide or ceramic layer OL/CL

Precursor P

Precursor layer PL

Dried precursor layer PLD

Humid reactant gas RG

Substrate S

Substrate holder SH

Vessel V

Dwg.1/2

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 199 16 403 C 1

②1 Aktenzeichen: 199 16 403.7-45
②2 Anmeldetag: 6. 4. 1999
④3 Offenlegungstag: -
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 12. 10. 2000

⑤1 Int. Cl. 7:
B 05 D 5/00
B 05 D 3/00
C 23 C 18/31
C 23 C 18/12

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, 14109 Berlin,
DE

⑦4 Vertreter:

Rudolph, M., Pat.-Ass., 10117 Berlin

⑦2 Erfinder:

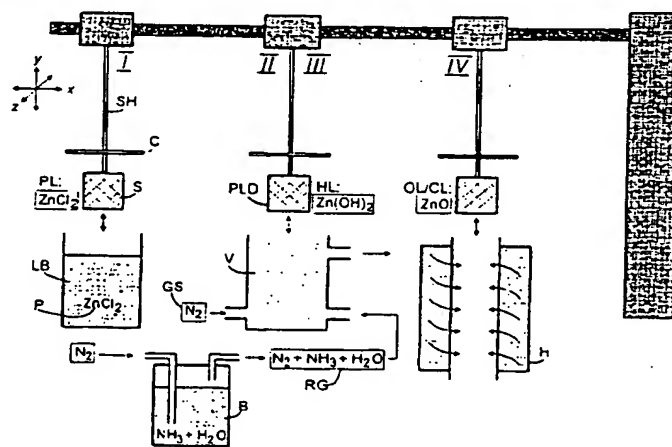
Fischer, Christian-Herbert, Dr.rer.nat., 14169 Berlin,
DE; Muffler, Hans-Jürgen, Dipl.-Phys., 10789 Berlin,
DE; Lux-Steiner, Martha Christina, Prof. Dipl.-Phys.
Dr., 14163 Berlin, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 198 31 214 A1
Elsevier Materials Science and Engineering, B52
(1998), 25-31;
J. Appl. Phys. Vol.83, No.4, 1998, 2104-11;
Appl. Phys. Lett 72 (2), 1998, 235-37;
J. Appl. Phys. Vol.84, No.7, 1998, 3912-18;
S.Paulon et al., 13th Europ. Photovoltaic Solar
Energy Conference, 23-27, October 1995, Nice,
France, 1750-52;

⑤4 Verfahren zur Herstellung dünner, schwer löslicher Beschichtungen

⑤7 Die Herstellung von stabilen Oberflächenbeschichtungen kann durch Sputtern, Aufdampfen, Badabscheidung oder MOCVD erfolgen. Nicht immer ist hierbei die Erzielung homogener und auch innere Oberflächen erreichender Schichten gewährleistet. Bei den erfindungsgemäßen Verfahren ist zur Herstellung keramischer oder oxidischer Schichten (CL/OL) auf Substraten (S) deshalb vorgesehen, dass nach dem Aufbringen (I) und Trocknen (II) einer geeigneten Ausgangssubstanz (P) die gebildete Ausgangssubstanz-Schicht (PLD) mit einem feuchten Reaktangas (RG) zur Umwandlung in eine entsprechende Hydroxid- oder Komplex-Schicht (HL) begast (III) und danach zur Bildung einer keramischen oder oxidischen Schicht (CL/OL) thermisch behandelt wird (IV). Zur alternativen Herstellung anderer chalcogenidischer Schichten mit erhöhtem Stoffumsatz erfolgt eine zusätzliche Begasung mit einem chalcogenwasserstoffhaltigen Reaktangas. Metallische Schichten können alternativ unter Einsatz eines reduzierend wirkenden Reaktangases erzeugt werden. Anwendungen finden die erfindungsgemäßen Verfahren überall dort, wo es um Schutz und Modifikation von Oberflächen, auch mit beschatteten Strukturen, sowie um das Aufbringen funktionaler Schichten geht, insbesondere in der Solar- und Werkstofftechnik.



DE 199 16 403 C 1

DE 199 16 403 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dünner, schwer löslicher Beschichtungen auf Substraten mit beliebiger Morphologie. Dabei sollen bevorzugt keramische und oxidische Schichten, aber auch metallische sowie weitere chalkogenidische Schichten herstellbar sein.

Nach der Definition (vgl. "Technische Keramik" Herausgeber B. Thier, Vulkan Verlag, Essen 1988, Seiten 2 bis 25.) der Deutschen Keramischen Gesellschaft sind keramische Werkstoffe anorganisch, nichtmetallisch, in Wasser schwer löslich und zu wenigstens 30% kristallin. Sie können aber durch die Gruppe der Gläser, Glaskeramiken und anorganischen Bindemittel erweitert werden. Unterteilt werden die keramischen Werkstoffe in die beiden großen Gruppen "Funktionskeramik" und "Strukturkeramik". Bei der Strukturkeramik betrachtet man Werkstoffe auf Basis von Oxiden und Silikaten sowie von Carbiden, Nitriden, Boriden und Siliziden (MoSi_2) von Hauptgruppenelementen.

Bei systematischer Betrachtungsweise können unter "Oxidkeramik" alle keramischen Werkstoffe verstanden werden, die im Wesentlichen (> 90%) aus einphasigen und einkomponentigen Metalloxiden bestehen. Im Gegensatz dazu bezeichnet man alle Werkstoffe auf Basis keramisch hergestellter Materialien aus dem System Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Silizium und u. U. Sauerstoff als "Nichtoxidkeramiken". Oxidkeramische Werkstoffe sind polykristalline Materialien aus reinen Oxiden oder Oxidverbindungen; sie weisen eine hohe Reinheit auf und sind in der Regel frei von Glasphase. Neben den hochschmelzenden Metalloxiden, wie z. B. Aluminium-, Zirkon-, Magnesium-, Titan- und Berylliumoxid, und Kalziumoxid kann man auch magnetkeramische Werkstoffe und Stoffe mit hoher Dielektrizitätskonstante, Piezokeramik, dazurechnen. Üblich ist aber die Beschränkung auf die hochschmelzenden Oxide. Siliziumdioxid (SiO_2) wird jedoch nicht unter die Oxidkeramik klassifiziert. Deshalb und auch in Berücksichtigung weiterer Oxide, die geeignet sind, aber nicht zu den keramischen Werkstoffen gehören, bezieht sich die Erfindung auch auf die Herstellung sowohl von keramischen als auch von oxidischen Schichten. Bei den oxidkeramischen Werkstoffen unterscheidet man weiterhin zwischen einfachen Oxiden und komplexen Oxiden. Hierzu zählen beispielsweise Chromit mit grobem Gefüge und Perowskite, Ferrite und Granate mit feinem Gefüge.

Schwer lösliche Schichten können bislang beispielsweise durch Sputtern oder Aufdampfen, mittels der Sol-Gel-Technik, der chemischen Badabscheidung oder der Deposition aus der Dampfphase (Metal Organic Chemical Vapor Deposition MOCVD) auf Oberflächen aufgebracht werden. Aus dem Aufsatz "Laser annealing of zinc oxide thin film deposited by spray-CVD" von G. K. Bhaumik et al., Elsevier Materials Science and Engineering B52 (1998) 25-31, ist es bekannt, einen polykristallinen ZnO-Film auf Quarz- und Silizium-Substraten mittels der "Sprüh-CVD-Methode" aufzubringen. Der aufgetragene Film kann dann zur Verbesserung seiner Kristallstruktur durch Laserbestrahlung erhitzt werden. Die Anlagerung von undotierten ZnO-Filmen durch Sprühpolyolyse mit wässriger Zinknitratlösung ist aus dem Aufsatz "Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution" von S. A. Studenikin et al., J. of Appl. Phys., Vol. 83, No. 4, 15. Feb. 1998, 2104-11 bekannt. Der Schwerpunkt dieses Aufsatzes liegt in der Ermittlung der Zusammenhänge zwischen der Pyrolysetemperatur und den strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften des ZnO-Films. Unterschiedliche Temperaturen wurden durch Erhitzen der Probensubstrate, beispielsweise in Stickstoff bei 300 °C, erreicht.

Beim Sputtern (, vgl. für ZnO: "Use of a helicon wave excited plasma of aluminium-doped ZnO thin film sputtering" von K. Yamaya et al., Appl. Phys. Lett. 72(2), 12. Jan. 1998, 235-37) werden Atome aus einer Metallkathode durch aufprallende Ionen einer Gasentladung herausgelöst ("Kathodenzerstäubung"). Das zerstäubte Metall schlägt sich dann auf einer Oberfläche als gleichmäßige Schicht nieder. Mit Molekularstrahlepitaxie unter Benutzung von sauerstoffhaltigem Plasma bei Anwesenheit eines Mikrowellenfeldes können einkristalline ZnO-Dünnschichten auf c-planarem Saphir hergestellt werden (vgl. "Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterisation" von Y. Chen et al., J. of Appl. Phys., Vol. 84, No. 7, 1. Oct. 1998, 3912-18). ZnO-Filme mit guter Qualität können auch durch direkte Elektrodeposition aus wässrigen Lösungen bei einer niedrigen Prozesstemperatur hergestellt werden (vgl.: "Preparation Of ZnO Films By Electrodeposition From Aqueous Solution" von S. Peulon et al., 13th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conference, 23-27. October 1995, Nice, France, 1750-52). Bei der Sol-Gel-Technik (vgl. "Microstructure of TiO_2 and ZnO Films Fabricated by the Sol-Gel-Method" von Y. Ohya et al., J. Am. Ceram. Soc. 79[4] 825-30 (1996)) erstarren als Sol vorliegende Kolloid-Lösungen unter Reaktion mit Wasser und Entzug von Lösungsmittel mit den fest adsorbierten Lösungsmittelresten zu einem Gel, das an Oberflächen angelagert und getrocknet werden kann.

Beim Verfahren der chemischen Badabscheidung (Chemical Bath Deposition CBD, vgl. für ZnO/CdS/CIS/Mo-Strukturen: "Effects of Cd-Free Buffer Layer For CuInSe_2 Thin Solar Cells" von T. Nii et al., First WCPEC, Dec. 5-9, 1994; Hawaii, 254-57) werden bei der Herstellung von schwer löslichen Metallchalkogenid-Schichten die beiden unterschiedlichen Varianten "SILAR-Verfahren" (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) und "Chalkogeno-Harnstoffverfahren" unterschieden. Beide Varianten werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 198 31 214.8 näher erläutert.

Gegenstand dieser älteren Anmeldung selbst ist ein von den bekannten Methoden ausgehendes Verfahren zur verbesserten Herstellung dünner Metallchalkogenid-Schichten unter Angabe von verschiedenen Materialzusammensetzungen. Bei diesem Verfahren wird zunächst eine Lösung einer Metallverbindung auf ein Substrat aufgebracht, sodass sich dort Ionen anlagern. Dem Substrat wird dann in einem Trocknungsprozess das Lösungsmittel entzogen. Danach wird ein chalkogenwasserstoffhaltiges Gas mit der angelagerten Ionenschicht in Kontakt gebracht, um eine Reaktion mit den Metallionen hervorzurufen. Mit diesem Verfahren können homogene Metallchalkogenid-Schichten in gleichbleibender Qualität einfach hergestellt werden. Anwendung finden solche Schichten beispielsweise als Absorber- oder Pufferschichten in Solarzellen. Von dem in der DE 198 31 214.8 beschriebenen Verfahren, das mit ILGAR-Verfahren (Ionic Layer Gas Reaction) bezeichnet werden kann, geht die Erfindung als nächstliegendem Stand der Technik aus.

Gegenüber diesem bekannten Verfahren soll es Aufgabe der vorliegenden Erfindung sein, auch die Herstellung weiterer Oberflächenschichten in anderen Materialzusammensetzungen zu ermöglichen. Dabei soll das Verfahren trotzdem einfach in seinem Ablauf sein, auch in ökologischer und ökonomischer Hinsicht. Weiterhin soll durch die dann einsetzbaren Materialien ein erweitertes Anwendungsspektrum erreicht werden. Eine qualitativ verbesserte Beschichtung bei einer verbesserten Ausnutzung der eingesetzten Stoffe gegenüber den bekannten Beschichtungen mit Chalkogenid-Struktur ist als Unterpunkt in diesem Problemfeld

ebenfalls anzustreben.

Als Lösung für das angegebene Hauptproblem ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung dünner, schwer löslicher Beschichtungen auf Substraten mit beliebiger Morphologie vorgesehen mit den in Abhängigkeit von der gewünschten Schichtdicke zyklisch durchzuführenden nachfolgenden Verfahrensschritten zur Herstellung keramischer oder oxidischer Schichten:

- I. Aufbringen zumindest einer geeigneten Ausgangssubstanz zum Schichtaufbau auf die Substratoberfläche,
- II. Trocknen der gebildeten Ausgangssubstanz-Schicht in einem inerten Gasstrom oder durch Verdunstung,
- III. Begasung der getrockneten Ausgangssubstanz-Schicht mit einem feuchten Reaktantgas zur Umwandlung in eine entsprechende Hydroxid- oder Komplex-Schicht,
- IV. thermische Behandlung der gebildeten Hydroxid- oder Komplex-Schicht zur Bildung der jeweiligen Endschicht und anschließend

in Abhängigkeit vom Auftreten nicht umgesetzter Ausgangskomponenten oder unerwünschter Nebenprodukte:

- V. Spülen zu deren Entfernung und anschließendes Trocknen.

Eine andere Lösung der Problemstellung zur alternativen Herstellung metallischer Schichten ist durch ein analoges Verfahren mit den nachfolgenden Verfahrensschritten vorgesehen:

- I. Aufbringen zumindest einer geeigneten Ausgangssubstanz zum Schichtaufbau auf die Substratoberfläche,
- II. Trocknen der gebildeten Ausgangssubstanz-Schicht in einem inerten Gasstrom oder durch Verdunstung,
- III. Begasung der getrockneten Ausgangssubstanz-Schicht mit einem feuchten, reduzierend wirkend Reaktantgas zur Bildung einer metallischen Schicht und
- IV. thermische Behandlung der gebildeten Metall-Schicht zur Entfernung nicht umgesetzter Ausgangskomponenten oder unerwünschter Nebenprodukte.

Eine weitere Lösung der Problemstellung ist zur alternativen Herstellung anderer chalkogenidischer Beschichtungen ist außerdem durch ein analoges Verfahren mit den nachfolgenden Verfahrensschritten vorgesehen:

- I. Aufbringen zumindest einer geeigneten Ausgangssubstanz zum Schichtaufbau auf die Substratoberfläche,
- II. Trocknen der gebildeten Ausgangssubstanz-Schicht in einem inerten Gasstrom oder durch Verdunstung,
- III. Begasung der getrockneten Ausgangssubstanz-Schicht mit einem feuchten Reaktantgas zur Umwandlung in eine entsprechende Hydroxid- oder Komplex-Schicht,
- IIIa. Begasung der Hydroxid- oder Komplex-Schicht mit einem zusätzlichen Chalkogenwasserstoffverbindungen enthaltenden Reaktantgas zur Bildung der chalkogenidischen Endschicht und
- IV. thermische Behandlung der gebildeten Hydroxid- oder Komplex-Schicht und/oder der chalkogenidischen

Endschicht.

Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Verfahrens zur alternativen Herstellung von keramischen und oxidischen, metallischen oder anderer chalkogenidischen Schichten sind den einzelnen Unteransprüchen zu entnehmen. Deren Inhalt wird im Folgenden im Zusammenhang mit den allgemeinen Ausführungen zu der Erfindung implizit erläutert.

- 10 Mit den erfindungsgemäßen Verfahren können Filme von schwer löslichen Oxiden und generell von solchen Verbindungen, die sich durch Umsetzung einer trockenen festen Ausgangsverbindung mit einer gasförmigen Reaktionskomponente bilden, einfach hergestellt werden. Ausschlaggebend hierfür ist die zunächst erfolgende Hydrolyse der zur Erzielung einer homogenen Oberfläche getrockneten Ausgangssubstanz-Schicht durch ein feuchtes Reaktantgas zur Bildung von Hydroxiden oder Komplexen, beispielsweise Amminkomplexe bei Verwendung von feuchtem Ammoniak-Gas als Reaktantgas. Bei dem Reaktantgas kann es sich aber auch um einen anderen, bevorzugt basisch reagierenden Dampf oder u. U. um Wasserdampf allein handeln. Mit der Bezeichnung "Dampf" sollen immer feuchte Gase, d. h. ein Gemisch aus gasförmigem Wasser, basischem Gas und in den meisten Fällen einem inerten Trägergas, gemeint sein. Feuchtes Ammoniak-Gas entsteht durch einfaches "Durchblubbern" von Stickstoff durch eine Waschflasche mit wässriger Ammoniaklösung. Die Erzeugung metallischer Schichten durch Begasung erfordert entsprechend eine Behandlung mit reduzierend wirkenden Gasen.

- 30 Durch die der Begasung nachfolgende Durchführung einer thermischen Behandlung werden dann durch Wasserabspaltung - und bei Komplexen auch durch Ligandenabspaltung - die gewünschten keramischen oder oxidischen Oberflächen-Schichten oder anderen Endschichten erzeugt. Die thermische Behandlung der Hydroxid- oder Komplex-Schichten kann in einem separaten Verfahrensschritt nach der Begasung mit dem Reaktantgas erfolgen, beispielsweise durch Erhitzen der Schichten in einem Ofen. Sie kann aber auch prozessbegleitend bei der Begasung durch eine Erhöhung der Prozesstemperatur bewirkt werden. Durch Anwendung einer höheren Temperatur kann der optionale Reinigungsschritt u. U. entfallen, da dadurch bereits unerwünschte Substanzen aus dem Film entfernt werden können. In bestimmten Fällen kann sich sogar auch ohne Anwendung einer gezielt herbeigeführten Temperaturerhöhung unmittelbar ein Oxid bilden. Bei der Herstellung von chalkogenidischen Schichten kann sich die thermische Behandlung auf beide erforderliche Begasungen erstrecken. Die thermische Behandlung zur Bildung der jeweiligen Endschicht kann im Einzelfall auch im Sinne einer Entfernung von störenden Komponenten verstanden werden. Bei der Herstellung metallischer Schichten wird diese dazu benutzt, unerwünschte Nebenprodukte zu entfernen.

- 55 In der Regel handelt es sich bei der Ausgangssubstanz um eine Metallverbindung, beispielsweise Metallhalogenide wie $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$, desjenigen Metalls, dessen Oxid, Keramik (z. B. ZnO , Al_2O_3) oder Metall als Endprodukt für die Beschichtung gewünscht ist. Das entsprechend gelöste Metallsalz wird dann auf das Substrat aufgebracht, getrocknet (ggfs. bis zu einer definierten Restfeuchte) und mit gasförmigen Reaktionspartnern umgesetzt.

- 60 Mit den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schichten können in der Solartechnik bei der Herstellung vieler Komponenten von Solarzellen Verwendung finden. In der Werkstofftechnik kann eine Beschichtung von allen möglichen glatten, rauen und porösen Substraten erfolgen. Wodurch erlaubt das Verfahren durch den Einsatz von Aus-

gangssubstanz-Mischungen oder unterschiedlicher Ausgangssubstanzen und deren alternierender Verwendung, auch die Herstellung von homogen dotierten Schichten und Mischschichten sowie die Erzeugung von Multischichten. Einsetzbar sind die dünnen, schwer löslichen Beschichtungen insbesondere überall dort, wo ein erweiterter Oberflächenschutz gefragt ist. Hierbei kann es sich rein um den mechanischen und chemischen Schutz der Oberfläche handeln, aber auch um die Beeinflussung ihrer physikalischen und chemischen Oberflächeneigenschaften, wie beispielsweise Leitfähigkeit, Reflexions- und Absorptionsverhalten bzw. Katalyse oder Chemiesorption.

Als weitere Vorteile gegenüber bekannten Verfahren sind außerdem zu nennen:

- niedrige Kosten, da moderate, unkritische Prozessparameter, kein Vakuum
- Unempfindlichkeit gegen Variation der Prozessparameter
- einfache Schichtdickeneinstellung durch Anzahl der zu durchlaufenden Zyklen
- hohe Reproduzierbarkeit hergestellter Schichten
- homogene Beschichtung von Substraten mit beliebiger Oberfläche
- Beschichtung auch von abgeschatteten inneren Oberflächen
- vollständige Ausnutzung des Ausgangsmaterials und
- einfache Automatisierbarkeit.

Ausgehend von der Kristallstruktur einer Ausgangsverbindung wird beim Chalkogenisierungsschritt zur Bildung von Sulfiden, Seleniden oder Telluriden bei dem in der älteren deutschen Anmeldung DE 19 83 114.8 beschriebenen ILGAR-Verfahren in bestimmten Fällen auch die Kristallstruktur verändert.

Dieses bedarf aber einer Umwandlungsenergie, die bei der Durchführung des ILGAR-Verfahrens bei Raumtemperatur nur in begrenztem Maße vorhanden ist. Dies führt dort zu einem verringerten Umsatz des Ausgangsmaterials zum Endprodukt bzw. zu einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit, sodass Reste der Ausgangsverbindung im hergestellten Metallchalkogenid-Dünnschicht eingelagert bleiben und nur durch zusätzlich vorgesehene Spülschritte entfernt werden können. Mit einer Verringerung der Filmqualität und einer erhöhten Abscheidedauer ist somit beim ILGAR-Verfahren zu rechnen.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren kann demgegenüber eine Verbesserung erzielt werden. Hierzu ist zur alternativen Herstellung anderer chalkogenidischer Beschichtungen vorgesehen, dass diese nach der Umwandlung der getrockneten Ausgangssubstanz-Schicht in eine entsprechende Hydroxid- oder Komplex-Schicht mit einem zusätzlichen, Chalkogenwasserstoffverbindungen enthaltenden Reaktantgas begast werden. Durch diesen Reaktionsweg über die Bildung eines Metallhydroxids und Integration des Heizprozesses können deutlich höhere Umsätze erzielt werden, wodurch weniger Rückstände des Ausgangsmaterials im Endprodukt auftreten. Bei den Chalkogeniden auf Basis von Schwefel, Selen oder Tellur kann dabei ebenfalls feuchtes Ammoniak-Gas (NH_3) als zusätzliches Reaktantgas eingesetzt werden. Als mögliche Erklärung für diesen Effekt kann die niedrigere Aktivierungsenergie durch diesen Zwischenschritt angesehen werden. Zudem besitzen viele Metallhydroxide keine Kristallstruktur, sondern sind amorph. Dadurch sind sie weniger kompakt und lassen das Reaktantgas besser in die zu chalkogenisierende Schicht eindringen.

Der erhöhte Energieeintrag während der Kristallumwand-

lung kann im Sinne der allgemein bekannten Temperung natürlich auch direkt durch eine erhöhte Prozesstemperatur während des Chalkogenisierungsschritts bereitgestellt werden. Hierbei kann bereits das Beleuchten des Substrats mit einer Halogenlampe ausreichen. Eine Durchführung des Chalkogenisierungsschritts innerhalb eines Ofens ist ebenfalls möglich. Die genannten Maßnahmen führen zu reinen und höherwertigen Dünnschichten bei gleichzeitiger Mengenverringern des einzusetzenden Chalkogenwasserstoffhaltigen Reaktantgases und reduzieren die Depositionszeit, da u. U. auf Spülschritte, die Zeit kosten und die Qualität des Endproduktes vermindern können, verzichtet werden kann. Bei Einführung der Hydroxid-Reaktion sind keine Ausgangsmaterial-Rückstände mehr zu erwarten, die hier auftretenden Nebenprodukte sind relativ leicht flüchtig und bei geeigneter Temperaturwahl im letzten Prozessschritt entfernbar. Soll die Kristallitgröße des Endproduktes unter Beibehaltung hohen Umsatzes dagegen klein bleiben, darf die Temperatur nur so gering wie nötig erhöht werden, sodass in einem solchen Fall die Kombination des Hydroxid-schrittes mit einer geringfügig erhöhten Prozesstemperatur sinnvoll ist. Nano-Kristallite bekommen zunehmend Bedeutung in Forschung und Technik, weil sie zu Quantum-Size-Effekten im Dünnschicht führen, die Einfluss auf die optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials haben.

Ausbildungsformen der Erfindung werden nachfolgend anhand der schematischen Figuren näher erläutert. Dabei zeigt:

Fig. 1 den erfindungsgemäßen Prozessablauf bei der Herstellung einer keramischen Beschichtung in einer geeigneten Anordnung und

Fig. 2 den erfindungsgemäßen Prozessablauf bei der Herstellung einer chalkogenidischen Beschichtung.

Die Fig. 1 zeigt die Herstellung einer Zinkoxidschicht auf einem amorphen Substrat S, das in einen im dreidimensionalen Raum verfahrbaren Substrathalter SH eingespannt ist. Zum Abdecken der einzelnen Bäder weist der Substrathalter SH einen Deckel C auf. Im ersten Verfahrensschritt I wird das Substrat S in eine geeignete Ausgangssubstanz P (Precursor) eingetaucht. Im gewählten Ausführungsbeispiel handelt es sich dabei um ein Lösungsbad LB mit der gelösten Metallverbindung Zinkchlorid ZnCl_2 . Nach dem Herausziehen befindet sich eine Ausgangssubstanzschicht PL, hier ZnCl_2 , auf der Substratoberfläche.

Die ZnCl_2 -Schicht wird in einem Gefäß V in einem zweiten Verfahrensschritt II zunächst getrocknet, beispielsweise durch Einleiten eines Gasstromes GS. Hierbei kann es sich um inertes Stickstoff handeln. In einem dritten Verfahrensschritt III wird dann wiederum im Gefäß V die getrocknete Ausgangssubstanzschicht PLD mit einem feuchten Reaktantgas RG, hier feuchtes Ammoniakgas, begast. Das feuchte Ammoniakgas wird durch einfaches Einleiten von Stickstoff N_2 in eine Waschflasche B, in der sich konzentrierte Ammoniaklösung NH_4OH und Wasser H_2O befinden, hergestellt. Nach der Begasung hat sich auf dem Substrat S eine Hydroxidschicht HL gebildet, im Ausführungsbeispiel Zinkhydroxid $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Zur Trocknung und Begasung können auch unterschiedliche Gefäße V eingesetzt werden.

In einem vierten Verfahrensschritt IV wird das mit dem Zinkhydroxid $\text{Zn}(\text{OH})_2$ versehene Substrat S in einen Ofen Hingebracht. Durch Energiezufuhr wird in diesem Verfahrensschritt IV das $\text{Zn}(\text{OH})_2$ durch Wasserabspaltung in Zinkoxid ZnO thermisch umgewandelt. Diese oxidierte bzw. keramische Schicht OI/CI belegt das Substrat an seiner gesamten zugänglichen Oberfläche, auch der inneren, sicher und übt dort seine Funktionalität aus. Im abschließenden Verfahrensschritt des Spülens und Trocknens ist optional und hier nicht weiter dargestellt, je nach gewünschter

Schichtdicke können die genannten Verfahrensschritte mehrfach zyklisch durchlaufen werden.

In Fig. 2 ist der erfindungsgemäße Verfahrensablauf zur Herstellung anderer chalkogenidischer Beschichtungen am Beispiel von Cadmiumsulfid CdS schematisch dargestellt. Hier nicht weiter erläuterte Verfahrensschritte und Bezugszeichen sind der Beschreibung zur Fig. 1 zu entnehmen. Nach der Durchführung der Verfahrensschritte I bis III mit Adsorption P (CdCl_2), Trocknung PLD (CdCl_2), Begasung ($\text{N}_2 + \text{NH}_3$) und Hydroxid-Bildung HL($\text{Cd}(\text{OH})_2$) erfolgt ein weiterer Verfahrensschritt IIIa, bei dem die gebildete Hydroxid-Schicht HL($\text{Cd}(\text{OH})_2$) mit einem zusätzlichen, Chalkogenwasserstoffverbindungen enthaltenden Reaktantgas CRG (hier Schwefelwasserstoff H_2S) in Kontakt gebracht wird. Durch diesen Verfahrensschritt IIIa, dem Chalkogenisierungsschritt, wird eine chalkogenidische Beschichtung CHL in Form von Cadmiumsulfid (CdS) auf dem Substrat S erzeugt. Während der Durchführung der Verfahrensschritte II–IIIa ist die Prozesstemperatur TP, beispielsweise durch eine Durchführung der Verfahrensschritte in einem Muffelofen H, zur Verbesserung des Stoffumsatzes erhöht. Die thermische Behandlung im Verfahrensschritt IV erstreckt sich hier also auf beide Begasungen III, IIIa.

Bezugszeichenliste

B Waschflasche	
C Deckel	
CHL chalkogenidische Schicht	
CL keramische Schicht	
CRG Chalkogenwasserstoffverbindungen enthaltendes Reaktantgas	
H Ofen	
HL Hydroxidschicht	
LB Lösungsbad	
OL oxidische Schicht	
P Ausgangssubstanz	
PL Ausgangssubstanzschicht	
PLD getrocknete Ausgangssubstanzschicht	
RG feuchtes Reaktantgas	
S Substrat	
SH Substrathalter	
TP Prozesstemperatur	
V Gefäß	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung dünner, schwer löslicher Beschichtungen auf Substraten (S) mit beliebiger Morphologie mit den in Abhängigkeit von der gewünschten Schichtdicke zyklisch durchzuführenden nachfolgenden Verfahrensschritten zur Herstellung keramischer oder oxidischer Schichten (CL/OL):

I. Aufbringen zumindest einer geeigneten Ausgangssubstanz (P) zum Schichtaufbau auf die Substratoberfläche (S).

II. Trocknen der gebildeten Ausgangssubstanz-Schicht (PL) in einem inerten Gasstrom (GS) oder durch Verdunstung.

III. Begasung der getrockneten Ausgangssubstanz-Schicht (PLD) mit einem feuchten Reaktantgas (RG) zur Umwandlung in eine entsprechende Hydroxid- oder Komplex-Schicht (HL).

IV. thermische Behandlung der gebildeten Hydroxid- oder Komplex-Schicht (HL) zur Bildung der jeweiligen Endschicht (CL/OL) und anschließend

Abhängigkeit von Antrieben nicht umgesetzter Aus-

gangskomponenten oder unerwünschter Nebenprodukte:

V. Spülen zu deren Entfernung und anschließendes Trocknen.

2. Verfahren zur Herstellung dünner, schwer löslicher Beschichtungen auf Substraten (S) mit beliebiger Morphologie mit den in Abhängigkeit von der gewünschten Schichtdicke zyklisch durchzuführenden nachfolgenden Verfahrensschritten zur Herstellung metallischer Schichten:

I. Aufbringen zumindest einer geeigneten Ausgangssubstanz (P) zum Schichtaufbau auf die Substratoberfläche (S),

II. Trocknen der gebildeten Ausgangssubstanz-Schicht (PL) in einem inerten Gasstrom (GS) oder durch Verdunstung,

III. Begasung der getrockneten Ausgangssubstanz-Schicht (PLD) mit einem feuchten, reduzierend wirkend Reaktantgas (RG) zur Bildung einer metallischen Schicht und

IV. thermische Behandlung der gebildeten Metall-Schicht zur Entfernung nicht umgesetzter Ausgangskomponenten oder unerwünschter Nebenprodukte.

3. Verfahren zur Herstellung dünner, schwer löslicher Beschichtungen auf Substraten (S) mit beliebiger Morphologie mit den in Abhängigkeit von der gewünschten Schichtdicke zyklisch durchzuführenden nachfolgenden Verfahrensschritten zur Herstellung anderer chalkogenidischer Beschichtungen (CHL):

I. Aufbringen zumindest einer geeigneten Ausgangssubstanz (P) zum Schichtaufbau auf die Substratoberfläche (S),

II. Trocknen der gebildeten Ausgangssubstanz-Schicht (PL) in einem inerten Gasstrom (GS) oder durch Verdunstung,

III. Begasung der getrockneten Ausgangssubstanz-Schicht (PLD) mit einem feuchten Reaktantgas (RG) zur Umwandlung in eine entsprechende Hydroxid- oder Komplex-Schicht (HL),

IIIa. Begasung der Hydroxid- oder Komplex-Schicht (HL) mit einem zusätzlichen, Chalkogenwasserstoffverbindungen enthaltenden Reaktantgas (CRG) zur Bildung der chalkogenidischen Endschicht (CHL) und

IV. thermische Behandlung der gebildeten Hydroxid- oder Komplex-Schicht (HL) und/oder der chalkogenidischen Endschicht (CHL).

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung (IV) entweder durch separates Erhitzen der jeweiligen Schicht nach deren Bildung oder durch Erhöhen der Prozesstemperatur (TP) bei ihrer Bildung erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Ausgangssubstanz (P) als Lösung mit einem vorzugsweise leicht flüchtigen Lösungsmittel vorliegt und das Aufbringen der Lösung auf das Substrat (S) durch Eintauchen (LB) oder Aufsprühen erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangssubstanz (P) ein Salz ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das feuchte Reaktantgas (RG) ein vorzugsweise basisch reagierendes Gas oder gasförmiges Wasser ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangssubstanz (P)

eine Mischung verschiedener Verbindungen ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass unterschiedliche Ausgangssubstanzen (P) in den einzelnen Verfahrenszyklen eingesetzt werden, insbesondere in wiederkehrender Reihenfolge. 5

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

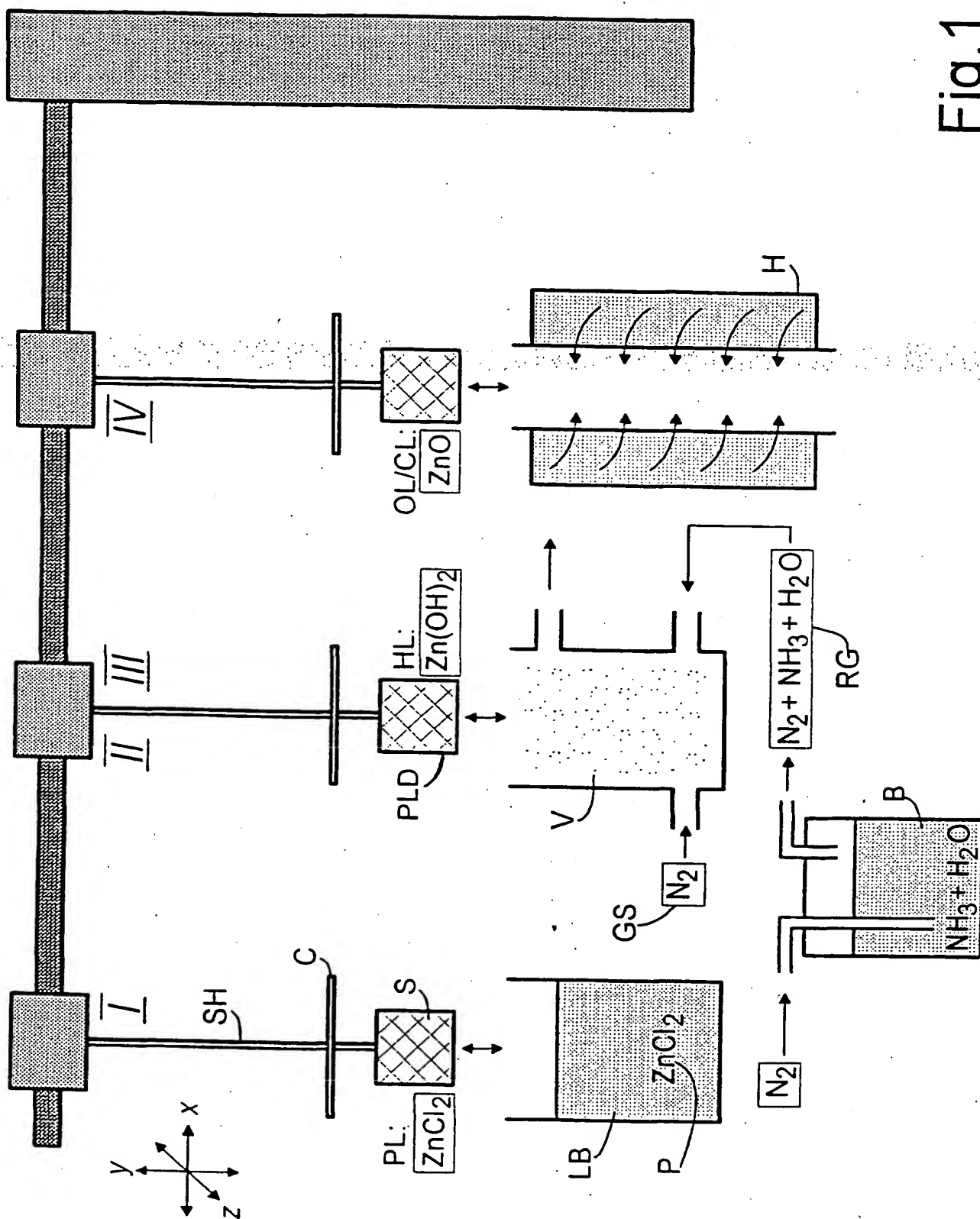


Fig.1

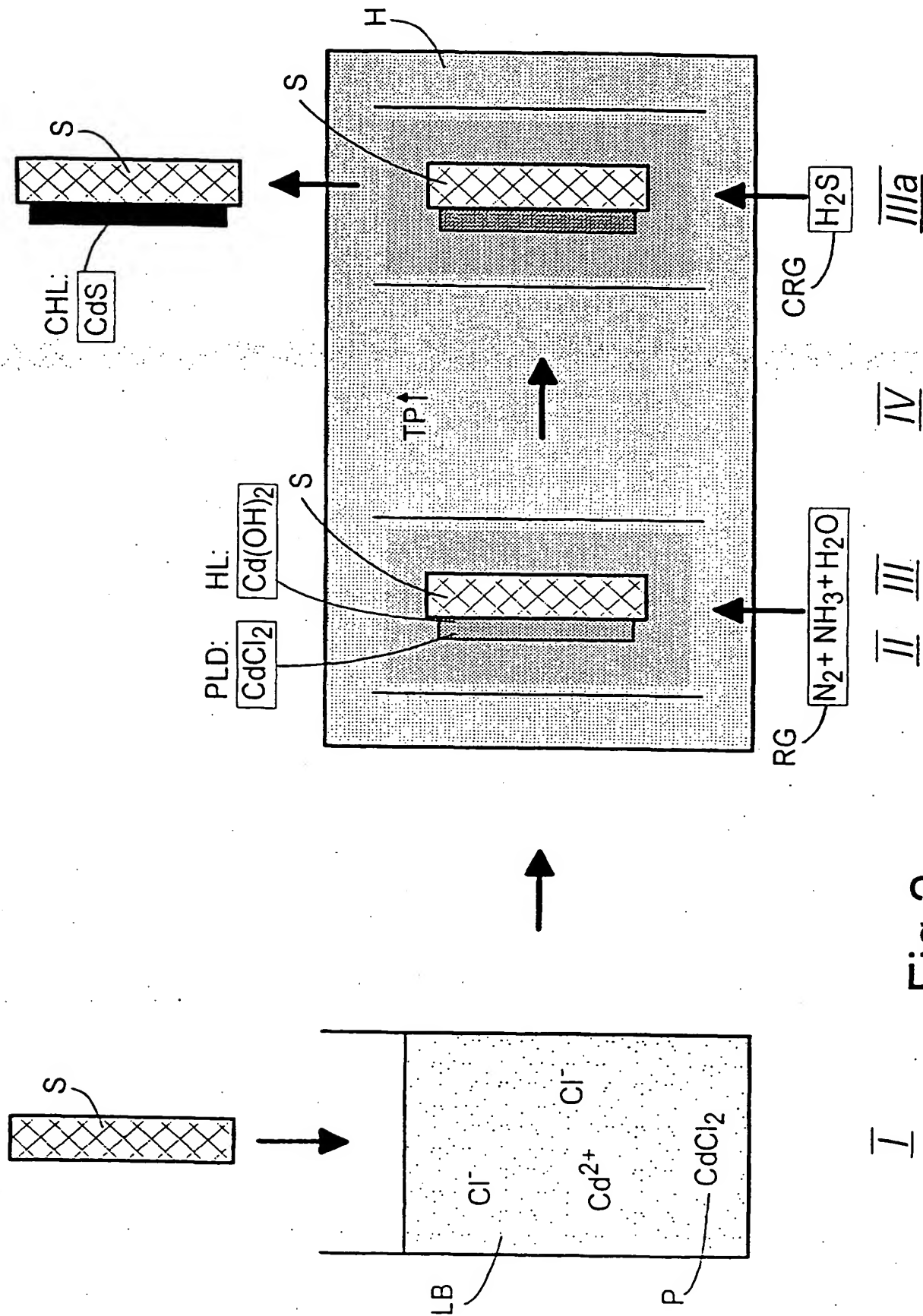


Fig.2